

## 書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】特許公報(B2)  
(11)【公告番号】特公平8-25801  
(24)(44)【公告日】平成8年(1996)3月13日  
(54)【発明の名称】窒化アルミニウム焼結体およびその製造方法  
(51)【国際特許分類第6版】

C04B 35/626

## 【FI】

C04B 35/58 104 R

【発明の数】2

【全頁数】7

(21)【出願番号】特願昭62-259525  
(22)【出願日】昭和62年(1987)10月16日  
(65)【公開番号】特開平1-103961  
(43)【公開日】平成1年(1989)4月21日  
(71)【出願人】

【識別番号】999999999

【氏名又は名称】株式会社トクヤマ

【住所又は居所】山口県徳山市御影町1番1号

(72)【発明者】

【氏名】谷口 人文

【住所又は居所】神奈川県中郡二宮町中里2-13-32

(72)【発明者】

【氏名】倉元 信行

【住所又は居所】神奈川県横浜市泉区弥生台56-2

(72)【発明者】

【氏名】菊谷 信悟

【住所又は居所】山口県玖珂郡玖珂町735-2

【審査官】柳 和子

(56)【参考文献】

【文献】特開昭59-50078(JP, A)

【文献】浜野健也編「ファインセラミックスハンドブック」(1984年2月10日株式会社朝倉書店発行)P. 55

5

## 請求の範囲

---

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸素含有量が0.5重量%以下、窒化アルミニウム組成をAINとするととき含有する陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下、密度が $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、且つワイブル係数が17以上であることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体。

【請求項2】平均一次粒子径が $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ で、 $2.0\mu\text{m}$ 以上の一次粒子が10重量%以下である窒化アルミニウム粉体から主としてなり、酸素含有量が1.5重量%以下、窒化アルミニウム組成をAINとするととき含有する陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下である窒化アルミニウム粉成形体を焼結させることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

## 詳細な説明

### 【発明の詳細な説明】

#### (産業上の利用分野)

本発明は、新規な窒化アルミニウム焼結体、特にワイブル係数が大きい窒化アルミニウム焼結体及びその製造方法に関する。

#### (従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

窒化アルミニウム焼結体は、高い熱伝導性、耐食性、高強度、電気絶縁性などの特性を有しているため、新素材として注目されている物質である。例えば、特開昭59-50078号公報に記載された窒化アルミニウム焼結体は、酸素含有量が0.8重量%以下、且つ陽イオン不純物が0.3重量%以下と高純度であり、しかも高密度の焼結体である。このため、上記の窒化アルミニウム焼結体は、熱的性質、化学的性質、機械的性質に優れており、特に透光性を示し、光学的性質にも優れた材料である。

ところで、一般にセラミックス材料の機械的強度は大きなバラツキを示す。これは、機械的強度がセラミックス材料中に存在する最も弱い箇所によって決定されるからである。

窒化アルミニウム焼結体の場合も機械的強度に大きなバラツキが見られる。機械的強度のバラツキは、ワイブル係数で表わすことができ、ワイブル係数が大きい程バラツキは小さくなる。一般に窒化アルミニウム焼結体のワイブル係数は10程度といわれているが(「セラミックス材料技術集成」(株)産業技術センター発行)、この程度の値では、機械的強度の不足による不良品の発生確率が高く、信頼性に乏しい。

上記公報の優れた性質を有する窒化アルミニウム焼結体のワイブル係数は、本発明者らが測定したところによると13を示す。この値は、上記した一般の窒化アルミニウム焼結体に比べると優れてはいるが、機械的強度の不足による不良品の発生確率を低下させるためには、まだ、十分満足できる値ではない。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明者らは、機械的強度のバラツキが小さく、不良品の発生確率が低く、信頼性の高い窒化アルミニウム焼結体を得ることを目的として研究を重ねた。その結果、原料となる窒化アルミニウム粉体の平均一次粒子径が小さく、且つ粗粒の少ないものを使用したときに上記の目的を達成した優れた性状を有する窒化アルミニウム焼結体を得られることを見出し、本発明を提案するに至った。

即ち、本発明は、酸素含有量が0.5重量%以下、窒化アルミニウム組成を $\text{AlN}$ とするとき含有する陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下、密度が $3.20\text{g/cm}^3$ 以上、且つワイブル係数が17以上であることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体である。

尚、本発明における窒化アルミニウムはアルミニウムと窒素の1:1化合物を意味するものであり、これ以外のものをすべて不純物として扱う。ただし、窒化アルミニウム粉末及び焼結体の表面は空气中で不可避免的に酸化され $\text{Al}-\text{N}$ 結合が $\text{Al}-\text{O}$ 結合に置き変っているが、この結合 $\text{Al}$ は陽イオン不純物とはみなさない。従って上記 $\text{Al}-\text{N}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 結合をしていない金属アルミニウムは陽イオン不純物である。

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、酸素含有量が0.5重量%以下、陽イオン不純物が0.3重量%以下、且つ炭素含有量が0.07重量%以下というように不純物の含有量が極めて少なく、しかも、焼結密度が $3.20\text{g/cm}^3$ 以上という緻密な焼結体である。そして、機械的強度のバラツキを示すワイブル係数は17以上という良好な値を示す。

本発明に於けるワイブル係数は、試験片50個についての3点曲げ強度を測定し、後述する式に従って求めた値である。

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、不純物の含有量が少ない程度好なワイブル係数を示す傾向にある。ここで、不純物とは、実質的に陰イオンとして酸素を、また陽イオンとして、金属その他の陽イオン及び陽イオンになり得る物質並びに炭素よりなる。これらの不純物の含有量をさらに少なくし、例えば、酸素含有量が0.3重量%以下、陽イオン不純物が0.1重量%以下、且つ炭素含有量が0.07重量%以下とした場合は、より優れたワイブル係数、例えば、18以上のワイブル係数を有する窒化アルミニウム焼結体とすることができる。上記した不純物の中でも特に炭素含有量は、ワイブル係数に大きく影響するため、陰イオンと結合し得る点から、陽イオンとも見做し得るけれども炭素については別途にその含有量を特定し、0.07重量%以下と規定したものであり、さらに少ない方が好ましく、例えば、0.06重量%以下、さらに、0.05重量%以下であることが好適である。

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、上記のように優れた性質を有する他に、表面粗度が小さいという特徴も併せ有する。窒化アルミニウム焼結体は、一般に焼結後に焼結体表面の平滑性を向上させる目的で表面が研磨される。本発明の窒化アルミニウム焼結体のように、表面粗度が小さい場合には、焼結後の表面研磨に要する時間を省略でき、さらには表面研磨そのものを省略することができる。本発明の窒化アルミニウム焼結体の未研磨面の表面粗度は、 $R_a$ で $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、一般の窒化アルミニウム焼結体の $7.0\mu\text{m}$ よりもはるかに小さい値である。

さらに、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、極めて不純物の含有量が少ないために可視光～赤外光に対して著しく高い透光性を有する。例えば、下記Lambert-Beerの式において $6\mu\text{m}$ の波長の光に対する吸収係数が $60\text{cm}^{-1}$ 以下であるような優れた性能を有する焼結体となるものも存在する。

$I = I_0 e^{-\mu t}$ ：入射光の強度 $I$ ：透過光の強度 $t$ ：材料の厚さ $\mu$ ：吸収係数 前記のような優れた特性を有する窒化アルミニウム焼結体は前記した種々の要件を満足して初めて得られる。即ち、窒化アルミニウム焼結体中の酸素含有量が0.5重量%以下で、含有する陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下で且つ焼結密度が $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である4つの要件はそのどの1つの要件が欠けていても本発明の窒化アルミニウムとはなり得ない。特に上記要件のうち含有酸素量が0.3重量%以下、含有陽イオン不純物が0.1重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下且つ焼結密度が $3.22\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の窒化アルミニウム焼結体はワイブル係数が18以上という優れた性質を有するものとなる。

本発明の窒化アルミニウム焼結体はその製法の如何にかかわらず前記要件を満すものであれば特に限定されない。一般に好適に採用される代表的な製造方法を例示すれば次の通りである。

平均一次粒子径が $0.1 \sim 1.5\mu\text{m}$ で、 $20\mu\text{m}$ 以上の一次粒子が10重量%以下である窒化アルミニウム粉体から主としてなり、酸素含有量が1.5重量%以下、窒化アルミニウム組成を $\text{AlN}$ とするととき含有する陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下である窒化アルミニウム粉成形体を焼結させる方法である。

従って、本発明は、また平均一次粒子径が $0.1 \sim 1.5\mu\text{m}$ 、 $2.0\mu\text{m}$ 以上の一次粒子が10重量%以下である窒化アルミニウム粉体から主としてなり、酸素含有量が1.5重量%以下、窒化アルミニウム組成を $\text{AlN}$ とするととき含有する陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.1重量%以下である窒化アルミニウム粉成形体を焼結させることを特徴とする酸素含有量が0.5重量%以下、窒化アルミニウム組成を $\text{AlN}$ とするととき含有する陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下、密度が $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、且つワイブル係数が17以上である窒化アルミニウム焼結体の製造方法をも提供する。

焼結に供する窒化アルミニウム粉成形体は、平均一次粒子径が $0.1 \sim 1.5\mu\text{m}$ で、 $2.0\mu\text{m}$ 以上の一次粒子が10重量%以下である窒化アルミニウム粉体から主としてなる。尚、平均一次粒子径は、後に詳述するように電子顕微鏡写真から求めた値である。窒化アルミニウム粉体の粒子径は、得られる窒化アルミニウム焼結体のワイブル係数に大きな影響を与え、上記の範囲をはずれた場合には、既述の優れた性質を有する窒化アルミニウム焼結体は得られない。上記の平均一次粒子径は、好ましくは $0.2 \sim 1.0\mu\text{m}$ である。また、 $2.0\mu\text{m}$ 以上の一次粒子は3重量%以下であることが好ましく、さらには、全く存在しないことがより好ましい。

焼結に供する窒化アルミニウム粉成形体は、不純物の含有量が極めて少なく、酸素含有量は1.5重量%以下、窒化アルミニウム組成を $\text{AlN}$ とするととき含有する陽イオン不純物が0.3重量%以下、且つ炭素含有量が0.07重量%以下でなければならない。これらの不純物の含有量は少ない程、得られる窒化アルミニウム焼結体の性状が良好となる。従って、酸素含有量は $0.3 \sim 1.2$ 重量%、陽イオン不純物は0.1重量%以下、炭素含有量は0.06重量%以下である窒化アルミニウム粉成形体が好ましく用いられる。

上記の窒化アルミニウム粉成形体の成形密度は高い方が好ましく、得られる窒化アルミニウム焼結体の性状を勘案すると $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、さらに $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。

上記の窒化アルミニウム粉成形体は、どのような方法によって得ても良いが、好適な方法を挙げると次のとおりである。

(1) 平均一次粒子径が $0.1 \sim 1.5\mu\text{m}$ で、 $2.0\mu\text{m}$ 以上の一次粒子が10重量%以下であり、酸素含有量が1.5重量%以下、陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下である窒化アルミニウム粉体を加圧装置によって、例えば、 $200 \sim 4000\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成形する方法。

この方法の場合、窒化アルミニウム粉成形体の成形性を良好にするために公知の添加剤を添加することができるが、得られる窒化アルミニウム粉成形体中の酸素含有量、陽イオン不純物量及び炭素含有量が前記した特定の値以下となるような添加量でなければならない。窒化アルミニウム粉成形体中の不純物の量を少なくするためには、添加剤等の添加なしに加圧のみによって成形することが好ましい。

(2) 平均一次粒子径が $0.1 \sim 1.5\mu\text{m}$ で、 $2.0\mu\text{m}$ 以上の一次粒子が10重量%以下であり、酸素含有量が1.5重量%以下、陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下である窒化アルミニウム粉体に結合剤を加え、得られた混合物を成形した後、該結合剤を加熱除去する方法。

上記(2)の方法に於いて使用し得る結合剤としては、セラミックス粉体の結合剤として使用されている公知の化合物が何ら制限なく使用し得る。例えば、 $1100^\circ\text{C}$ 以下の温度で分解する有機高分子化合物が好適に採用される。本発明に於いて好適に使用される結合剤を例示すると、例えば、ポリビニルグチラール、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテートブチレート、ニトロセルロース、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース及びポリエチレンオキサイド等の含酸

素有機高分子化合物:その他石油レジン、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリスチレン等の炭化水素系合成樹脂等が一種又は二種以上混合して使用される。これらの混合剤の使用量は、一般に窒化アルミニウム粉体100重量部に対して2.5~15重量部、好ましくは4~10重量部の範囲から選択すれば良い。

窒化アルミニウム粉体と結合剤との混合物に、さらに、これらの分散性を向上させる目的で解膠剤や可塑剤を添加することができる。解膠剤としては、例えば、グリセリントリオレート、ソルビタントリオレート等の脂肪酸のグリセリン又はソルビトールエステル;天然魚油;非イオン系の合成界面活性剤;高級脂肪酸;ベンゼンスルホン酸等である。また、可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール及びその誘導体;ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート及びジオクチルフタレート等のフタル酸エステル類;ブチルステアレート等のステアリン酸エステル類;トリクレゾールフォスフェート;トリ-N-ブチルフオスフェート;グリセリン等である。これらの解膠剤や可塑剤の添加量は、一般に窒化アルミニウム粉体100重量部に対して解膠剤は0.01~5重量部、可塑剤は0.4~15重量部の範囲から選択すれば良い。

窒化アルミニウム粉体に添加する添加剤としては、後述する加熱処理によって分解除去されるような化合物は許容されるが、加熱によっても除去されず、陽イオン不純物或いはその他の不純物となって窒化アルミニウム粉成形体中に残留する化合物は適さない。従って、本発明に於いては、焼結助剤として知られている各種の金属化合物の添加は好ましくない。

上記の窒化アルミニウム粉体と結合剤、さらに必要により加えられる解膠剤及び可塑剤の混合は、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類;エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類のような非水系溶媒中で湿式混合することが好ましい。

こうして得られた窒化アルミニウム粉体と結合剤との混合物は、ラバープレスやシート成形法、例えば、ドクターブレード方式のシート成形機やプレス成形機によって、シート状や板状等の任意の形状に成形される。そして、次に加熱によって結合剤が分解除去される。加熱による結合剤の分解除去は、結合剤が分解して生成する炭素をも除去し得る条件を採用することが好ましい。炭素の残存量が多くなり、1.0重量%を越える場合には、本発明の窒化アルミニウム焼結体を得られない場合がある。加熱の条件は、酸素若しくは窒素雰囲気下、又は真空下に300~1100℃の温度範囲が好適に採用され、加熱時間は、結合剤の分解により生成する炭素の除去をほぼ完全に行なうためには、5~24時間の範囲が好適に採用される。本発明の方法により使用される窒化アルミニウム粉成形体は、以上に述べた方法により好適に製造されるが、いずれの方法の場合にも得られる窒化アルミニウム粉成形体中に含まれる酸素含有量、陽イオン不純物量、及び炭素含有量を前記した特定の値以下に制御する必要がある。

窒化アルミニウム粉成形体は、次に焼結に供される。

焼結は、真空又は大気圧の非酸化性雰囲気下、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等の雰囲気下又は2~100気圧程度の窒素ガス加圧下に高温で焼成する方法が挙げられる。特に大気圧下で焼成する方法が好ましく採用できる。焼成温度としては真空又は大気圧の非酸化性雰囲気の場合は1700~2100℃、好ましくは1750~2050℃の温度が好適に採用され、2~100気圧の窒素ガス加圧下では1700~2400℃、好ましくは1750~2300℃の温度が好適に採用される。尚、本発明に於ける温度は、窒化アルミニウム粉成形体を入れた黒鉛るつぼの表面を放射温度計により測定し、黒鉛るつぼ内のガス温度を示すように補償した値である。

本発明に於いては、得られる窒化アルミニウム焼結体のワイブル係数を高くし、ち密なものとするためには、焼成時に於いて、少なくとも1300~1700℃の温度範囲の平均昇温速度を1℃/min~40℃/minの範囲とすることが好ましい。さらに5~30℃/minの範囲で昇温することがより好ましい。

以上の製造方法によって、上記した本発明の窒化アルミニウム焼結体を得られる。

(効果)

以上に述べたように、本発明の窒化アルミニウム焼結体は前記したように高いワイブル係数を有しており、機械的強度のバラツキが極めて小さく、機械的強度の不足による不良品の発生確率が極めて小さい。例えば、本発明の窒化アルミニウム焼結体のワイブル係数17と、既に公知の窒化アルミニウム焼結体のワイブル係数13との不良品発生確率を比較すると、3点曲げ強度について母集団の平均強度の90%応力で破壊する確率は、前者で約8%であるが、後者では約16%である。従って、本発明の窒化アルミニウム焼結体は高い信頼性を有するセラミック材料であるということが出来る。勿論、3点曲げ強度は、公知の窒化アルミニウム焼結体と同等以上であり、30kg/mm<sup>2</sup>以上という良好な値を示す。

さらに、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、焼結後の表面粗度が小さい。従って、従来の窒化アルミニウム焼結体のように焼結後に表面を研磨する時間を短縮でき、さらには、表面の研磨自体を省略することも可能である。

そして、さらに、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、前記した如く可視光~赤外光領域に広い透光範囲をもつ画期的な材料である。従って、本発明の窒化アルミニウム焼結体は高温の窓材料、光フィルター、周波数変換素子、集積回路の放熱基板などの新しい窒化物材料として期待され、この工業的価値は極めて大きい。

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に例示するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例に於いて、窒化アルミニウム焼結体のワイブル係数及び窒化アルミニウム粉体の平均一次粒子径は、以下の方法により求めた値である。

(1) ワイブル係数 セラミックス材料の強度の統計表示を最弱リンク説に基づくワイブル統計表示で示した場合、ワイブル破壊確率分布関数は下記式で与えられる。

$$l_n l_n \left( \frac{1}{1 - F_i} \right)$$

$$= m l_n \sigma_R + m l_n \left\{ \Gamma \left( \frac{m+1}{m} \right) / \mu \right\}$$

$F_i$ : 破壊確率(累積確率)

強度の順序数(試験片中、最も $s_R$ の小さいものを $i=1$ とし、昇順に順次を付した数)を $i$ とし、試験片数(サンプル数)を $N$ としたとき  $\frac{i - 0.5}{N}$

から算出した。

$m$ : ワイブル係数  $s_R$ : 最大応力(試験片の強度)

$\mu$ : 平均強度 上記式に基づき、

$$l_n l_n \left( \frac{1}{1 - F_i} \right)$$

を縦軸に、 $l_n s_R$ を横軸にプロットし、直線の傾きからワイブル係数が求められる。

尚、本発明に於いては、50個の試験片について、JIS R-1601に準じて3点曲げ強度を測定し、これらのデータよりワイブル係数を求めた。

(2) 平均一次粒子径 走査型電子顕微鏡にてAIN粉体の任意の20画面の写真を倍率20000倍で撮った。得られた写真に0.5 $\mu$ m間隔に平行線を引いた。平行線にかかった粒子の中でその輪郭が完全なもののみ対象粒子とし、20画面中から500個以上の対象粒子をピックアップした。各粒子の粒子径は、各粒子にかかった平行線に垂直で、かつ粒子接線となるような2本の線をひき、これらの線と上記の平行線の交点間の距離( $l$ )から求めた。尚、一つの粒子に2本以上の線がかかる場合は、前記交点間距離( $l$ )が最大の値のみを数えた。また、全体の粒子径がかなり大きい場合は、5000倍での写真に2 $\mu$ m間隔の平行線をひき同様の処理をし、さらに大きい場合は2000倍で5 $\mu$ m間隔の平行線をひき同様に処理した。得られた500以上のデータをもとにし、通常の方法で重量基準平均一次粒子径や一次粒子径分布を算出した。

実施例1 第1表に示した窒化アルミニウム粉末100重量部に対して結合剤としてポリビニルブチラールを7.3重量部、解膠剤としてグリセリントリオレエートを1.6重量部及び可塑剤としてジブチルフタレート12.2重量部を、61重量部のトルエン-エタノール混合溶媒中で混合して泥漿を調製した。この泥漿をドクターブレード方式のシート成形機を用いてシート状に成形し、十分に乾燥を行なった後、65mm角の試験片を打抜いた。この試験片を小型マッフル炉で600℃、8時間加熱した。得られた窒化アルミニウム粉成形体の厚さは1.19mmであり、成形密度は1.80g/cm<sup>3</sup>であり、また、化学組成は第1表のとおりであった。

得られた窒化アルミニウム粉成形体を、窒化ホウ素でコーティング処理した黒鉛製るつぼに入れ、電気炉中、窒素ガス雰囲気下に常圧焼結した。焼結は、室温から1850℃迄は昇温速度を10℃/分で昇温し、1850℃で7時間保持することにより行なった。尚、窒素ガスの流量は1 $\frac{L}{min}$ とした。得られた窒化アルミニウム焼結体は淡灰色で、透光性を有するものであった。その諸物性は第2表に示すとおりであった。

第 1 表

諸物性		窒化アルミニウム粉体	窒化アルミニウム粉成形体
平均一次粒子径		0.5 $\mu\text{m}$	0.5 $\mu\text{m}$
2.0 $\mu\text{m}$ 以上の一次粒子		なし	なし
比表面積		3.4 $\text{m}^2/\text{g}$	3.4 $\text{m}^2/\text{g}$
酸素含有量		0.9重量%	1.0重量%
炭素含有量		280ppm	430ppm
陽イオン不純物	Fe	7ppm	11ppm
	Si	43ppm	45ppm
	Ca	170ppm	150ppm
	Ni	5ppm以下	7ppm
	Cr	5ppm以下	5ppm

第 2 表

化学的性質	酸素含有量	0.28重量%
	炭素含有量	300ppm
	陽イオン不純物 Fe	15ppm
	Si	51ppm
	Ca	140ppm
物理的性質	Ni	5ppm以下
	Cr	5ppm以下
	密度	3.23g/ $\text{cm}^3$
	ワイブル係数	21

	曲げ強度	34kg/ $\text{mm}^2$
	未研磨状態の表面粗度	$R_a = 0.54 \mu\text{m}$
	6 $\mu$ 波長の光の吸収係数	43 $\text{cm}^{-1}$

実施例2 種々の窒化アルミニウム粉体を用い、実施例1と同様に窒化アルミニウム粉成形体を作成し、加熱処理後、焼結した。得られた窒化アルミニウム焼結体の物性を第3表に示した。  
 尚、比較のため特開昭59-50078号公報に記載された窒化アルミニウム粉体を用い、上記と同様に行なった例をNo.5に示した。また、さらに粗粒の多い窒化アルミニウム粉体を用いた例をNo.6に示した。



第

3

表

No	窒化アルミニウム粉体				窒化アルミニウム粉成形体					
	酸素含有量 (重量%)	表面積 ( $m^2/g$ )	平均一次 粒子径 ( $\mu m$ )	2 $\mu m$ 以上の一 次粒子の含有 量(重量%)	酸素含有量 (重量%)	炭素含有量 (ppm)	陽イオン不純物(ppm)			密度 ( $g/cm^3$ )
							Fe	Si	Ca	
1	0.9	3.3	0.5	0	1.0	390	<5	28	140	1.77
2	1.0	4.6	0.4	0	1.1	450	7	40	125	1.82
3	0.9	3.0	0.6	0	0.9	470	<5	39	170	1.78
4	1.2	3.5	0.7	1	1.4	350	50	95	110	1.88
5	1.0	3.7	0.7	12	1.2	400	10	73	95	1.92
6	0.4	0.7	5.0	80	0.50	280	27	65	100	1.95

No	窒化アルミニウム焼結体									
	酸素含有量 (重量%)	炭素含有量 (ppm)	陽イオン不純物(ppm)			密度 ( $g/cm^3$ )	6 $\mu$ 光吸収係数 ( $cm^{-1}$ )	ワイ ブル 係数	曲げ強度 ( $kg/mm^2$ )	未研磨面 表面粗度 $R_a$ ( $\mu m$ )
			Fe	Si	Ca					
1	0.25	280	11	30	135	3.23	45	19	33	0.61
2	0.21	410	13	38	110	3.22	42	18	37	0.48
3	0.30	320	8	45	150	3.22	46	20	35	0.52
4	0.41	270	45	105	90	3.20	58	17	30	0.74
5	0.39	330	12	78	100	2.78	測定不能	11	21	1.7
6	0.45	250	25	75	93	2.36	//	9	16	3.2

但し、No5及びNo6は比較例である。

実施例3 結合剤の添加量及び加熱処理の条件を第4表のように変えた以外は実施例1と同様にして窒化アルミニウム焼結体を得た。その結果を第4表に示した。

第

4

表

No	成形体中の 結合剤* (重量部)	加熱処理			窒化アルミニウム粉成形体					
		温度 ( $^{\circ}C$ )	時間 (時間)	平均昇温 速度 ( $^{\circ}C/分$ )	酸素含有量 (重量%)	炭素含有量 (ppm)	陽イオン不純物(ppm)			密度 ( $g/cm^3$ )
							Fe	Si	Ca	
1	15	600	7	0.5	1.0	450	11	48	148	1.79
2	15	350	20	0.3	1.0	510	9	51	145	1.82
3	18	1100	10	0.5	0.9	570	10	43	153	1.78
4	20	600	3	0.3	0.9	1050	10	47	147	1.83
5	25	600	4	0.5	1.0	1270	9	50	160	1.80



No	窒化アルミニウム焼結体									
	酸素含有量 (重量%)	炭素含有量 (ppm)	陽イオン不純物(ppm)			密度 (g/cm <sup>3</sup> )	6μ光吸 収係数 (cm <sup>-1</sup> )	ワイブ ル係数	曲げ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	未研磨面 表面粗度 R <sub>a</sub> (μm)
1	0.25	310	Fe	Si	Ca	3.22	48	18	35	0.59
2	0.21	420	15	57	135	3.23	45	22	31	0.58
3	0.29	370	11	52	147	3.23	49	20	32	0.63
4	0.18	920	11	44	142	2.81	測定不能	12	13	1.15
5	0.17	1100	17	51	149	2.64	//	10	15	1.28

\* 窒化アルミニウム粉体100重量部に対する添加割合  
No.4及びNo.5は比較例である。

実施例4 実施例1の窒化アルミニウム粉末約1.5gを20mmφの金型に入れ200kg/cm<sup>2</sup>で予備成形し、次いでこれを3000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で冷間等方圧プレス成形した。得られた成形体の密度は1.82g/cm<sup>3</sup>であった。この成形体を実施例1と同様の方法で常圧焼結した。得られた焼結体は淡灰色透光体であった。この焼結体の物性は第5表の通りであった。

第 5 表

化学 的性 質	酸素含有量	0.23重量%
	炭素含有量	430ppm
	陽イオン不純物	Fe 12ppm
		Si 53ppm
		Ca 170ppm
		Ni 5ppm以下
物理 的性 質		Cr 5ppm以下
	密度	3.23g/cm <sup>3</sup>
	ワイブル係数	19
	曲げ強度	31kg/mm <sup>2</sup>
	未研磨状態の表面粗度	R <sub>a</sub> =0.63μm
	6μ波長の光の吸収係数	47cm <sup>-1</sup>

比較例 実施例1で用いた窒化アルミニウム粉体に焼結助剤としてCaO粉末を3重量%添加混合した以外は実施例1と同様にして窒化アルミニウム焼結体を得た。その結果を第6表に示した。

第 6 表

化学的性質	酸素含有量	0.13重量%
	炭素含有量	370ppm
	陽イオン不純物 Fe	14ppm
	Si	43ppm
	Ca	0.4重量%
	Ni	5ppm以下
物理的性質	Cr	5ppm以下
	密度	3.23g/cm <sup>3</sup>
	ワイブル係数	14
	曲げ強度	29kg/mm <sup>2</sup>
	未研磨状態の表面粗度	R <sub>a</sub> = 6.9 μm
	6 μ 波長の光の吸収係数	41cm <sup>-1</sup>

## 分野

---

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な窒化アルミニウム焼結体、特にワイブル係数が大きい窒化アルミニウム焼結体及びその製造方法に関する。

## 課題

(従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

窒化アルミニウム焼結体は、高い熱伝導性、耐食性、高強度、電気絶縁性などの特性を有しているため、新素材として注目されている物質である。例えば、特開昭59-50078号公報に記載された窒化アルミニウム焼結体は、酸素含有量が0.8重量%以下、且つ陽イオン不純物が0.3重量%以下と高純度であり、しかも高密度の焼結体である。このため、上記の窒化アルミニウム焼結体は、熱的性質、化学的性質、機械的性質に優れており、特に透光性を示し、光学的性質にも優れた材料である。

ところで、一般にセラミックス材料の機械的強度は大きなバラツキを示す。これは、機械的強度がセラミックス材料中に存在する最も弱い箇所によって決定されるからである。

窒化アルミニウム焼結体の場合も機械的強度に大きなバラツキが見られる。機械的強度のバラツキは、ワイブル係数で表わすことができ、ワイブル係数が大きい程バラツキは小さくなる。一般に窒化アルミニウム焼結体のワイブル係数は10程度といわれているが(「セラミックス材料技術集成」(株)産業技術センター発行)、この程度の値では、機械的強度の不足による不良品の発生確率が高く、信頼性に乏しい。

上記公報の優れた性質を有する窒化アルミニウム焼結体のワイブル係数は、本発明者らが測定したところによると13を示す。この値は、上記した一般の窒化アルミニウム焼結体に比べると優れてはいるが、機械的強度の不足による不良品の発生確率を低下させるためには、まだ、十分満足できる値ではない。

## 手段

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、機械的強度のバラツキが小さく、不良品の発生確率が低く、信頼性の高い窒化アルミニウム焼結体を得ることを目的として研究を重ねた。その結果、原料となる窒化アルミニウム粉体の平均一次粒子径が小さく、且つ粗粒の少ないものを使用したときに上記の目的を達成した優れた性状を有する窒化アルミニウム焼結体が見出され、本発明を提案するに至った。

即ち、本発明は、酸素含有量が0.5重量%以下、窒化アルミニウム組成を $\text{AlN}$ とするとき含有する陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下、密度が $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、且つワイブル係数が17以上であることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体である。

尚、本発明における窒化アルミニウムはアルミニウムと窒素の1:1化合物を意味するものであり、これ以外のものをすべて不純物として扱う。ただし、窒化アルミニウム粉末及び焼結体の表面は空气中で不可避免的に酸化され $\text{Al}-\text{N}$ 結合が $\text{Al}-\text{O}$ 結合に置き変わっているが、この結合 $\text{Al}$ は陽イオン不純物とはみなさない。従って上記 $\text{Al}-\text{N}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 結合をしていない金属アルミニウムは陽イオン不純物である。

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、酸素含有量が0.5重量%以下、陽イオン不純物が0.3重量%以下、且つ炭素含有量が0.07重量%以下というように不純物の含有量が極めて少なく、しかも、焼結密度が $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上という緻密な焼結体である。そして、機械的強度のバラツキを示すワイブル係数は17以上という良好な値を示す。

本発明に於けるワイブル係数は、試験片50個についての3点曲げ強度を測定し、後述する式に従って求めた値である。

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、不純物の含有量が少ない程度好なワイブル係数を示す傾向にある。ここで、不純物とは、実質的に陰イオンとして酸素を、また陽イオンとして、金属その他の陽イオン及び陽イオンになり得る物質並びに炭素よりなる。これらの不純物の含有量をさらに少なくし、例えば、酸素含有量が0.3重量%以下、陽イオン不純物が0.1重量%以下、且つ炭素含有量が0.07重量%以下とした場合は、より優れたワイブル係数、例えば、18以上のワイブル係数を有する窒化アルミニウム焼結体とすることができる。上記した不純物の中でも特に炭素含有量は、ワイブル係数に大きく影響するため、陰イオンと結合し得る点から、陽イオンとも見做し得るけれども炭素については別途にその含有量を特定し、0.07重量%以下と規定したものであり、さらに少ない方が好ましく、例えば、0.06重量%以下、さらに、0.05重量%以下であることが好適である。

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、上記のように優れた性質を有する他に、表面粗度が小さいという特徴も併せ有する。窒化アルミニウム焼結体は、一般に焼結後に焼結体表面の平滑性を向上させる目的で表面が研磨される。本発明の窒化アルミニウム焼結体のように、表面粗度が小さい場合には、焼結後の表面研磨に要する時間を省略でき、さらには表面研磨そのものを省略することができる。本発明の窒化アルミニウム焼結体の未研磨面の表面粗度は、 $R_a$ で $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、一般の窒化アルミニウム焼結体の $7.0\mu\text{m}$ よりもはるかに小さい値である。

さらに、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、極めて不純物の含有量が少ないために可視光～赤外光に対して著しく高い透光性を有する。例えば、下記Lambert-Beerの式において $6\mu\text{m}$ の波長の光に対する吸収係数が $60\text{cm}^{-1}$ 以下であるような優れた性能を有する焼結体となるものも存在する。

$I = I_0 e^{-\mu t}$ 。入射光の強度 $I_0$ 、透過光の強度 $I$ 、材料の厚さ $t$ 、吸収係数 $\mu$ 。前記のような優れた特性を有する窒化アルミニウム焼結体は前記した種々の要件を満足して初めて得られる。即ち、窒化アルミニウム焼結体中の酸素含有量が0.5重量%以下で、含有する陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下で且つ焼結密度が $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である4つの要件はそのどの1つの要件が欠けていても本発明の窒化アルミニウムとはなり得ない。特に上記要件のうち含有酸素量が0.3重量%以下、含有陽イオン不純物が0.1重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下且つ焼結密度が $3.22\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の窒化アルミニウム焼結体はワイブル係数が18以上という優れた性質を有するものとなる。

本発明の窒化アルミニウム焼結体はその製法の如何にかかわらず前記要件を満たすものであれば特に限定されない。一般に好適に採用される代表的な製造方法を例示すれば次の通りである。

平均一次粒子径が $0.1 \sim 1.5\mu\text{m}$ で、 $20\mu\text{m}$ 以上の一次粒子が10重量%以下である窒化アルミニウム粉体から主としてなり、酸素含有量が1.5重量%以下、窒化アルミニウム組成を $\text{AlN}$ とするとき含有する陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下である窒化アルミニウム粉成形体を焼結させる方法である。

従って、本発明は、また平均一次粒子径が $0.1 \sim 1.5\mu\text{m}$ 、 $2.0\mu\text{m}$ 以上の一次粒子が10重量%以下である窒化アルミニウム粉体から主としてなり、酸素含有量が1.5重量%以下、窒化アルミニウム組成を $\text{AlN}$ とすると

含有する陽イオン不純物が0.3%重量以下、炭素含有量が0.1重量%以下である窒化アルミニウム粉成形体を焼結させることを特徴とする酸素含有量が0.5重量%以下、窒化アルミニウム組成をAINとするとき含有する陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下、密度が $3.20\text{g/cm}^3$ 以上、且つワイブル係数が17以上である窒化アルミニウム焼結体の製造方法をも提供する。

焼結に供する窒化アルミニウム粉成形体は、平均一次粒子径が $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ で、 $2.0\mu\text{m}$ 以上の一次粒子が10重量%以下である窒化アルミニウム粉体から主としてなる。尚、平均一次粒子径は、後に詳述するように電子顕微鏡写真から求めた値である。窒化アルミニウム粉体の粒子径は、得られる窒化アルミニウム焼結体のワイブル係数に大きな影響を与え、上記の範囲をはずれた場合には、既述の優れた性質を有する窒化アルミニウム焼結体は得られない。上記の平均一次粒子径は、好ましくは $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ である。また、 $2.0\mu\text{m}$ 以上の一次粒子は3重量%以下であることが好ましく、さらには、全く存在しないことがより好ましい。

焼結に供する窒化アルミニウム粉成形体は、不純物の含有量が極めて少なく、酸素含有量は1.5重量%以下、窒化アルミニウム組成をAINとするとき含有する陽イオン不純物が0.3重量%以下、且つ炭素含有量が0.07重量%以下でなければならない。これらの不純物の含有量は少ない程、得られる窒化アルミニウム焼結体の性状が良好となる。従って、酸素含有量は0.3~1.2重量%、陽イオン不純物は0.1重量%以下、炭素含有量は0.06重量%以下である窒化アルミニウム粉成形体が好ましく用いられる。

上記の窒化アルミニウム粉成形体の成形密度は高い方が好ましく、得られる窒化アルミニウム焼結体の性状を勘案すると $1.70\text{g/cm}^3$ 以上、さらに $1.75\text{g/cm}^3$ 以上であることが好ましい。

上記の窒化アルミニウム粉成形体は、どのような方法によって得ても良いが、好適な方法を挙げると次のとおりである。

(1) 平均一次粒子径が $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ で、 $2.0\mu\text{m}$ 以上の一次粒子が10重量%以下であり、酸素含有量が1.5重量%以下、陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下である窒化アルミニウム粉体を加圧装置によって、例えば、 $200\sim 4000\text{kg/cm}^2$ の圧力で加圧成形する方法。

この方法の場合、窒化アルミニウム粉成形体の成形性を良好にするために公知の添加剤を添加することができるが、得られる窒化アルミニウム粉成形体中の酸素含有量、陽イオン不純物量及び炭素含有量が前記した特定の値以下となるような添加量でなければならない。窒化アルミニウム粉成形体中の不純物の量を少なくするためには、添加剤等の添加なしに加圧のみによって成形することが好ましい。

(2) 平均一次粒子径が $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ で、 $2.0\mu\text{m}$ 以上の一次粒子が10重量%以下であり、酸素含有量が1.5重量%以下、陽イオン不純物が0.3重量%以下、炭素含有量が0.07重量%以下である窒化アルミニウム粉体に結合剤を加え、得られた混合物を成形した後、該結合剤を加熱除去する方法。

上記(2)の方法に於いて使用し得る結合剤としては、セラミックス粉体の結合剤として使用されている公知の化合物が何ら制限なく使用し得る。例えば、 $1100^\circ\text{C}$ 以下の温度で分解する有機高分子化合物が好適に採用される。本発明に於いて好適に使用される結合剤を例示すると、例えば、ポリビニルグチラール、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテートブチレート、ニトロセルロース、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース及びポリエチレンオキシド等の含酸素有機高分子化合物；その他石油レジン、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリスチレン等の炭化水素系合成樹脂等が一種又は二種以上混合して使用される。これらの混合剤の使用量は、一般に窒化アルミニウム粉体100重量部に対して2.5~15重量部、好ましくは4~10重量部の範囲から選択すれば良い。

窒化アルミニウム粉体と結合剤との混合物に、さらに、これらの分散性を向上させる目的で解膠剤や可塑剤を添加することができる。解膠剤としては、例えば、グリセリントリオレエート、ソルビタントリオレエート等の脂肪酸のグリセリン又はソルビトールエステル；天然魚油；非イオン系の合成界面活性剤；高級脂肪酸；ベンゼンスルホン酸等である。また、可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール及びその誘導体；ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート及びジオクチルフタレート等のフタル酸エステル類；ブチルステアレート等のステアリン酸エステル類；トリクレゾールフォスフェート；トリ-N-ブチルフォスフェート；グリセリン等である。これらの解膠剤や可塑剤の添加量は、一般に窒化アルミニウム粉体100重量部に対して解膠剤は0.01~5重量部、可塑剤は0.4~15重量部の範囲から選択すれば良い。

窒化アルミニウム粉体に添加する添加剤としては、後述する加熱処理によって分解除去されるような化合物は許容されるが、加熱によっても除去されず、陽イオン不純物或いはその他の不純物となって窒化アルミニウム粉成形体中に残留する化合物は適さない。従って、本発明に於いては、焼結助剤として知られている各種の金属化合物の添加は好ましくない。

上記の窒化アルミニウム粉体と結合剤、さらに必要により加えられる解膠剤及び可塑剤の混合は、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類のような非水系溶媒中で湿式混合することが好ましい。

こうして得られた窒化アルミニウム粉体と結合剤との混合物は、ラバープレスやシート成形法、例えば、ド

クターブレード方式のシート成形機やプレス成形機によって、シート状や板状等の任意の形状に成形される。そして、次に加熱によって結合剤が分解除去される。加熱による結合剤の分解除去は、結合剤が分解して生成する炭素をも除去し得る条件を採用することが好ましい。炭素の残存量が多くなり、1.0重量%を超える場合には、本発明の窒化アルミニウム焼結体が得られない場合がある。加熱の条件は、酸素若しくは窒素雰囲気下、又は真空中に300～1100℃の温度範囲が好適に採用され、加熱時間は、結合剤の分解により生成する炭素の除去をほぼ完全に行なうためには、5～24時間の範囲が好適に採用される。本発明の方法により使用される窒化アルミニウム粉成形体は、以上に述べた方法により好適に製造されるが、いずれの方法の場合にも得られる窒化アルミニウム粉成形体中に含まれる酸素含有量、陽イオン不純物量、及び炭素含有量を前記した特定の値以下に制御する必要がある。

窒化アルミニウム粉成形体は、次に焼結に供される。

焼結は、真空又は大気圧の非酸化性雰囲気下、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等の雰囲気下又は2～100気圧程度の窒素ガス加圧下に高温で焼成する方法が挙げられる。特に大気圧下で焼成する方法が好ましく採用できる。焼成温度としては真空又は大気圧の非酸化性雰囲気の場合は1700～2100℃、好ましくは1750～2050℃の温度が好適に採用され、2～100気圧の窒素ガス加圧下では1700～2400℃、好ましくは1750～2300℃の温度が好適に採用される。尚、本発明に於ける温度は、窒化アルミニウム粉成形体を入れた黒鉛るつぼの表面を放射温度計により測定し、黒鉛るつぼ内のガス温度を示すように補償した値である。

本発明に於いては、得られる窒化アルミニウム焼結体のワイブル係数を高くし、ち密なものとするためには、焼成時に於いて、少なくとも1300～1700℃の温度範囲の平均昇温速度を1℃/min～40℃/minの範囲とすることが好ましい。さらに5～30℃/minの範囲で昇温することがより好ましい。

以上の製造方法によって、上記した本発明の窒化アルミニウム焼結体が得られる。

(効果)

以上に述べたように、本発明の窒化アルミニウム焼結体は前記したように高いワイブル係数を有しており、機械的強度のバラツキが極めて小さく、機械的強度の不足による不良品の発生確率が極めて小さい。例えば、本発明の窒化アルミニウム焼結体のワイブル係数17と、既に公知の窒化アルミニウム焼結体のワイブル係数13との不良品発生確率を比較すると、3点曲げ強度について母集団の平均強度の90%応力で破壊する確率は、前者で約8%であるが、後者では約16%である。従って、本発明の窒化アルミニウム焼結体は高い信頼性を有するセラミック材料であるといえる。勿論、3点曲げ強度は、公知の窒化アルミニウム焼結体と同等以上であり、30kg/mm<sup>2</sup>以上という良好な値を示す。

さらに、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、焼結後の表面粗度が小さい。従って、従来の窒化アルミニウム焼結体のように焼結後に表面を研磨する時間を短縮でき、さらには、表面の研磨自体を省略することも可能である。

そして、さらに、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、前記した如く可視光～赤外光領域に広い透光範囲をもつ画期的な材料である。従って、本発明の窒化アルミニウム焼結体は高温の窓材料、光フィルター、周波数変換素子、集積回路の放熱基板などの新しい窒化物材料として期待され、この工業的価値は極めて大きい。



## 実施例

### (実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に例示するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例に於いて、窒化アルミニウム焼結体のワイブル係数及び窒化アルミニウム粉体の平均一次粒子径は、以下の方法により求めた値である。

(1) ワイブル係数 セラミックス材料の強度の統計表示を最弱リンク説に基づくワイブル統計表示で示した場合、ワイブル破壊確率分布関数は下記式で与えられる。

$$\ell_n \ell_n \left( \frac{1}{1 - F_i} \right)$$

$$= m \ell_n \sigma_R + m \ell_n \left\{ \Gamma \left( \frac{m+1}{m} \right) / \mu \right\}$$

$F_i$ :破壊確率(累積確率)

強度の順序数(試験片中、最も $s_R$ の小さいものを $i=1$ とし、昇順に順次を付した数)を $i$ とし、試験片数(サンプル数)を $N$ としたとき

$$\frac{i - 0.5}{N}$$

から算出した。

$m$ :ワイブル係数  $s_R$ :最大応力(試験片の強度)

$\mu$ :平均強度 上記式に基づき、

$$\ell_n \ell_n \left( \frac{1}{1 - F_i} \right)$$

を縦軸に、 $\ln s_R$ を横軸にプロットし、直線の傾きからワイブル係数が求められる。

尚、本発明に於いては、50個の試験片について、JIS R-1601に準じて3点曲げ強度を測定し、これらのデータよりワイブル係数を求めた。

(2) 平均一次粒子径 走査型電子顕微鏡にてAIN粉体の任意の20画面の写真を倍率20000倍で撮った。得られた写真に0.5 $\mu$ m間隔に平行線を引いた。平行線にかかった粒子の中でその輪郭が完全なもののみ対象粒子とし、20画面中から500個以上の対象粒子をピックアップした。各粒子の粒子径は、各粒子にかかった平行線に垂直で、かつ粒子接線となるような2本の線をひき、これらの線と上記の平行線の交点間の距離( $l$ )から求めた。尚、一つの粒子に2本以上の線がかかる場合は、前記交点間距離( $l$ )が最大の値のみを数えた。また、全体の粒子径がかなり大きい場合は、5000倍での写真に2 $\mu$ m間隔の平行線をひき同様の処理をし、さらに大きい場合は2000倍で5 $\mu$ m間隔の平行線をひき同様に処理した。

得られた500以上のデータをもとにし、通常の方法で重量基準平均一次粒子径や一次粒子径分布を算出した。

実施例1 第1表に示した窒化アルミニウム粉末100重量部に対して結合剤としてポリビニルブチラールを7.3重量部、解膠剤としてグリセリントリオレートを1.6重量部及び可塑剤としてジブチルフタレート12.2重量部を、61重量部のトルエン-エタノール混合溶媒中で混合して泥漿を調製した。この泥漿をドクターブレード方式のシート成形機を用いてシート状に成形し、十分に乾燥を行なった後、65mm角の試験片を打抜いた。この試験片を小型マッフル炉で600℃、8時間加熱した。得られた窒化アルミニウム粉成形体の厚さは1.19mmであり、成形密度は1.80g/cm<sup>3</sup>であり、また、化学組成は第1表のとおりであった。

得られた窒化アルミニウム粉成形体を、窒化ホウ素でコーティング処理した黒鉛製るつぼに入れ、電気炉中、窒素ガス雰囲気下に常圧焼結した。焼結は、室温から1850℃迄は昇温速度を10℃/分で昇温し、1850℃で7時間保持することにより行なった。尚、窒素ガスの流量は1 $\frac{\text{■}}{\text{分}}$ とした。得られた窒化アルミニウム焼結体は淡灰色で、透光性を有するものであった。その諸物性は第2表に示すとおりであった。

第 1 表

諸物性		窒化アルミニウム粉体	窒化アルミニウム粉成形体
平均一次粒子径		0.5 $\mu\text{m}$	0.5 $\mu\text{m}$
2.0 $\mu\text{m}$ 以上の一次粒子		なし	なし
比表面積		3.4 $\text{m}^2/\text{g}$	3.4 $\text{m}^2/\text{g}$
酸素含有量		0.9重量%	1.0重量%
炭素含有量		280ppm	430ppm
陽イオン不純物	Fe	7ppm	11ppm
	Si	43ppm	45ppm
	Ca	170ppm	150ppm
	Ni	5ppm以下	7ppm
	Cr	5ppm以下	5ppm

第 2 表

化学的性質	酸素含有量	0.28重量%
	炭素含有量	300ppm
	陽イオン不純物 Fe	15ppm
	Si	51ppm
	Ca	140ppm
物理的性質	Ni	5ppm以下
	Cr	5ppm以下
	密度	3.23 $\text{g}/\text{cm}^3$
	ワイブル係数	21

	曲げ強度	34 $\text{kg}/\text{mm}^2$
	未研磨状態の表面粗度	$R_a = 0.54 \mu\text{m}$
	6 $\mu$ 波長の光の吸収係数	43 $\text{cm}^{-1}$

実施例2 種々の窒化アルミニウム粉体を用い、実施例1と同様に窒化アルミニウム粉成形体を作成し、加熱処理後、焼結した。得られた窒化アルミニウム焼結体の物性を第3表に示した。

尚、比較のため特開昭59-50078号公報に記載された窒化アルミニウム粉体を用い、上記と同様に行なった例をNo.5に示した。また、さらに粗粒の多い窒化アルミニウム粉体を用いた例をNo.6に示した。

第

3

表

No.	窒化アルミニウム粉体				窒化アルミニウム粉成形体					
	酸素含有量 (重量%)	表面積 ( $m^2/g$ )	平均一次 粒子径 ( $\mu m$ )	2 $\mu m$ 以上の一 次粒子の含有 量(重量%)	酸素含有量 (重量%)	炭素含有量 (ppm)	陽イオン不純物(ppm)			密度 ( $g/cm^3$ )
							Fe	Si	Ca	
1	0.9	3.3	0.5	0	1.0	390	<5	28	140	1.77
2	1.0	4.6	0.4	0	1.1	450	7	40	125	1.82
3	0.9	3.0	0.6	0	0.9	470	<5	39	170	1.78
4	1.2	3.5	0.7	1	1.4	350	50	95	110	1.88
5	1.0	3.7	0.7	12	1.2	400	10	73	95	1.92
6	0.4	0.7	5.0	80	0.50	280	27	65	100	1.95

No.	窒化アルミニウム焼結体									
	酸素含有量 (重量%)	炭素含有量 (ppm)	陽イオン不純物(ppm)			密度 ( $g/cm^3$ )	6 $\mu$ 光吸収係数 ( $cm^{-1}$ )	ワイ ブル 係数	曲げ強度 ( $kg/mm^2$ )	未研磨面 表面粗度 $R_a$ ( $\mu m$ )
			Fe	Si	Ca					
1	0.25	280	11	30	135	3.23	45	19	33	0.61
2	0.21	410	13	38	110	3.22	42	18	37	0.48
3	0.30	320	8	45	150	3.22	46	20	35	0.52
4	0.41	270	45	105	90	3.20	58	17	30	0.74
5	0.39	330	12	78	100	2.78	測定不能	11	21	1.7
6	0.45	250	25	75	93	2.36	//	9	16	3.2

但し、Na5及びNa6は比較例である。

実施例3 結合剤の添加量及び加熱処理の条件を第4表のように変えた以外は実施例1と同様にして窒化アルミニウム焼結体を得た。その結果を第4表に示した。

第

4

表

No.	成形体中の 結合剤 <sup>*</sup> (重量部)	加熱処理			窒化アルミニウム粉成形体					
		温度 ( $^{\circ}C$ )	時間 (時間)	平均昇温 速度 ( $^{\circ}C/分$ )	酸素含有量 (重量%)	炭素含有量 (ppm)	陽イオン不純物(ppm)			密度 ( $g/cm^3$ )
							Fe	Si	Ca	
1	15	600	7	0.5	1.0	450	11	48	148	1.79
2	15	350	20	0.3	1.0	510	9	51	145	1.82
3	18	1100	10	0.5	0.9	570	10	43	153	1.78
4	20	600	3	0.3	0.9	1050	10	47	147	1.83
5	25	600	4	0.5	1.0	1270	9	50	160	1.80

No	窒化アルミニウム焼結体									
	酸素含有量 (重量%)	炭素含有量 (ppm)	陽イオン不純物(ppm)			密度 (g/cm <sup>3</sup> )	6 $\mu$ 光吸 収係数 (cm <sup>-1</sup> )	ワイブ ル係数	曲げ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	未研磨面 表面粗度 Ra( $\mu$ m)
1	0.25	310	Fe	Si	Ca	3.22	48	18	35	0.59
2	0.21	420	13	43	130	3.23	45	22	31	0.58
3	0.29	370	15	57	135	3.23	49	20	32	0.63
4	0.18	920	11	52	147	2.81	測定不能	12	13	1.15
5	0.17	1100	11	44	142	2.64	//	10	15	1.28

\* 窒化アルミニウム粉体100重量部に対する添加割合  
Na4及びNa5は比較例である。

実施例4 実施例1の窒化アルミニウム粉末約1.5gを20mmfの金型に入れ200kg/cm<sup>2</sup>で予備成形し、次いでこれを3000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で冷間等方圧プレス成形した。得られた成形体の密度は1.82g/cm<sup>3</sup>であった。この成形体を実施例1と同様の方法で常圧焼結した。得られた焼結体は淡灰色透光体であった。この焼結体の物性は第5表の通りであった。

第 5 表

化学 的性 質	酸素含有量	0.23重量%
	炭素含有量	430ppm
	陽イオン不純物 Fe	12ppm
	Si	53ppm
	Ca	170ppm
	Ni	5ppm以下
物理 的性 質	Cr	5ppm以下
	密度	3.23g/cm <sup>3</sup>
	ワイブル係数	19
	曲げ強度	31kg/mm <sup>2</sup>
	未研磨状態の表面粗度	Ra=0.63 $\mu$ m
	6 $\mu$ 波長の光の吸収係数	47cm <sup>-1</sup>

比較例 実施例1で用いた窒化アルミニウム粉体に焼結助剤としてCaO粉末を3重量%添加混合した以外は実施例1と同様にして窒化アルミニウム焼結体を得た。その結果を第6表に示した。

第 6 表

化学的性質	酸素含有量	0.13重量%
	炭素含有量	370ppm
	陽イオン不純物 Fe	14ppm
	Si	43ppm
	Ca	0.4重量%
	Ni	5ppm以下
物理的性質	Cr	5ppm以下
	密度	3.23g/cm <sup>3</sup>
	ワイブル係数	14
	曲げ強度	29kg/mm <sup>2</sup>
	未研磨状態の表面粗度	R <sub>a</sub> = 6.9 μm
	6 μ 波長の光の吸収係数	41cm <sup>-1</sup>